

98-220111/20 NIKKA KAGAKU KK 96.06.06 96JP-144586 (97.12.16) D06P 1/44, 1/52, 3/32 Auxiliary agent for dyeing leather - comprises an aqueous liquid prepared by dispersing or dissolving cationic polyurethane resin C98-069726	A25 D18 (A97) *JP 09324372-A	NKKC 96.06.06 *JP 09324372-A	A(5-G, 5-G2, 10-E, 12-B1K, 12-B6, 12-W12) D(7-B)
Polymerizing of (A), (B) and (C) is carried out to give ratio of equivalents of NCO/OH=0.85/1.0-1.10/1.0; and to contain 5- 20 wt. % of segment driven from (B) based on solid of (CR). (PW) (8pp098DwgNo.0/0)			JP 09324372-A
<p>The agent (AA) comprises an aqueous liquid (AL) prepared by dispersing or dissolving n cationic polyurethane resin (CR). (CR) is prepared by polymerising and adding compounds (A), (B) and (C) as follows: (A) is a polyester-polyol having at least two active hydrogen atoms reactive with isocyanate and ester-group in a molecule; and of weight average molecular weight of 500-5000;(B) is a diol having tert-amino-group and of weight average molecular weight of 500-5000; (C) is an organic isocyanate having more than two isocyanate groups; and neutralising by an acid or forming quaternary ammonium salt to give (CR).</p> <p><u>ADVANTAGE</u> (AA) can improve adsorbing dye into leather to give a clear deep colour without deteriorating original softness of natural leather.</p> <p><u>PREFERRED CONDITIONS</u></p>			

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-324372

(43)公開日 平成9年(1997)12月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 P	1/44		D 0 6 P	1/44
	1/52			H
	3/32		1/52	
			3/32	B

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-144586	(71)出願人 日華化学株式会社 福井県福井市文京4丁目23番1号
(22)出願日 平成8年(1996)6月6日	(72)発明者 齊藤 橙 福井県福井市二の宮3丁目1番1号103
	(72)発明者 佐々木 満 福井県福井市成和1丁目210番1号
	(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 皮革染色用助剤

(57)【要約】

【課題】 皮革自体の柔軟性を損なわずに、皮革内部まで染料を浸透かつ吸着させて、任意の皮革染色物を得ることができ、さらに皮革への濃染性を向上させ、かつ、染料の色落ちを防止することのできる皮革染色用助剤を提供する。

【解決手段】 (A)イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を少なくとも2個有し、かつ、エステル基を含む、重量平均分子量が500~5000のポリエスチルポリオール、(B)3級アミノ基を有する、重量平均分子量が200以下のジオールおよび(C)少なくとも2個のイソシアネート基を有する、有機イソシアネートをイソシアネート重合付加反応させて得られるポリウレタン分子中の3級アミノ基の一部または全部を、酸で中和し、または4級化剤で4級化して得られるカチオン性ポリウレタン樹脂の1種または2種以上を、水中に分散または溶解させたカチオン性ポリウレタン樹脂水性液を含む皮革染色用助剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A), (B)および(C)の化合物をイソシアネート重合付加反応させて得られるポリウレタン分子中の3級アミノ基の一部または全部を、酸で中和するか、または4級化剤で4級化することにより得られるカチオン性ポリウレタン樹脂の1種または2種以上を、水中に分散または溶解させたカチオン性ポリウレタン樹脂水性液を含む皮革染色用助剤。

(A) イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を1分子中に少なくとも2個有し、かつ、分子中にエステル基を含む、重量平均分子量が500～5000のポリエステルポリオール

(B) 分子中に3級アミノ基を有する、重量平均分子量が200以下のジオール

(C) 分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する、有機イソシアネート

【請求項2】 前記(A), (B)および(C)の化合物をイソシアネート重合付加反応させるに際し、NCO/OHの当量比が0.85/1.0～1.10/1.0であり、かつ、前記カチオン性ポリウレタン樹脂が、その固形分に対し、前記ジオール(B)から導かれるセグメントを5～20重量%の量で含む、請求項1記載の皮革染色用助剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、皮革染色用助剤に関する。特に、この発明は、皮革の染色工程において、天然皮革本来の柔軟性を損なうことなく、皮革への染料の吸着性を向上させ、かつ、皮革を濃色に仕上げることができ、さらに色止め効果を有する皮革染色用助剤に関する。

【0002】

【従来の技術】天然皮革は、靴、鞄、衣類、家具等に使用され、日常生活に深く関連した素材である。天然皮革は、なめし皮そのものの状態で使用されることではなく、一般に染料により染色され、さらに顔料含有塗料により皮革表面に塗装を施して使用されている。そして、顔料含有塗料と同色の染料で皮革を染色することにより任意の色を得て、裏面および表面の色を統一化し、商品価値を高めている。この染色工程において、染色性を向上させる助剤としては、例えば、カチオン性アクリル樹脂、カチオン性シリコーンエマルジョン、カチオン性フッ素樹脂等が使用されている。しかし、これらの従来の助剤を使用したのでは、染色工程において任意の濃染性および均染性を得ることができず、また皮革自体の柔軟性を損なってしまうという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の如き従来技術の問題点を解決し、天然皮革の染色を実施する染色工程で染料と同浴に皮革染色用助剤を添加すること

により、皮革自体の柔軟性を損なわずに、皮革内部まで染料を浸透かつ吸着させて、任意の皮革染色物を得ることができ、さらに皮革への濃染性、特に濃色系の濃染性を向上させ、かつ、染料の色落ちを防止する効果を有する皮革染色用助剤を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、エステル結合を有するカチオン性ポリウレタン樹脂が均染効果、濃染効果、柔軟効果および色止め効果を有することを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至ったものである。

【0005】すなわち、本発明は、下記(A), (B)および(C)の化合物をイソシアネート重合付加反応させて得られるポリウレタン分子中の3級アミノ基の一部または全部を、酸で中和するか、または4級化剤で4級化することにより得られるカチオン性ポリウレタン樹脂の1種または2種以上を、水中に分散または溶解させたカチオン性ポリウレタン樹脂水性液を含む皮革染色用助剤を提供する。

【0006】(A) イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を1分子中に少なくとも2個有し、かつ、分子中にエステル基を含む、重量平均分子量が500～500のポリエステルポリオール

(B) 分子中に3級アミノ基を有する、重量平均分子量が200以下のジオール

(C) 分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する、有機イソシアネート

上記本発明において、前記(A), (B)および(C)の化合物をイソシアネート重合付加反応させて得られるポリウレタン樹脂が、その固形分に対し、前記ジオール(B)から導かれるセグメントを5～20重量%の量で含むのが好ましい。

【0007】

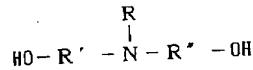
【発明の実施の形態】この発明に使用する上記(A)のポリエステルポリオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブロパンジオール、1,4-ブタジオール、1,5-ペンタジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、分子量が300～1000であるポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン、およびそれらのアルキレンオキシド付加体などから選ばれるグリコール成分と、琥珀酸等の二元酸等の二元酸化合物とを組合せたもの。

琥珀酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1, 2-ビスフェノキシエタン-p, p'-ジカルボン酸、およびそれらのジカルボン酸の無水物またはエステル形成性誘導体などから選ばれる酸成分とから、脱水縮合反応によって得られるポリエステル類が挙げられる。この場合、グリコール成分と酸成分とを、OH/COO Hの当量比(酸無水物またはエステル形成性誘導体の場合には、加水分解したときのCOOHでの当量比)が1/1~2/1になる量で脱水縮合反応させるのが望ましい。また、ε-カプロラクトンなどの環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステル類、またはこれらの共重合ポリエステル類も、上記ポリエステルポリオール化合物の一例として挙げることができる。このうち、ポリエステルポリオール化合物の分子中に芳香族環を持つ化合物が、特に濃染性に効果を有する。

【0008】この発明に使用する(B)のジオール化合物の例としては、下記一般式

【0009】

【化1】



【0010】(式中、Rは炭素数1~4のアルキル基を表し、R'およびR''は同一であっても相異なっていてもよく、それぞれ炭素数1~4のアルキレン基を表す)で示されるジオール化合物が挙げられ、これらのうちではN-メチル-N, N-ジエタノールアミンおよびN-ブチル-N, N-ジエタノールアミンが特に好ましい。

【0011】この発明に使用する(C)の有機イソシアネート化合物の例としては、2, 4トリエンジイソシアネート、2, 6-トリエンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添

加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0012】この発明に有用なポリウレタン樹脂は、例えば、(A)ポリエステルポリオール化合物と、および(B)ジオール化合物の活性水素原子と(C)有機イソシアネート化合物とを、NCO/OHの当量比が好ましくは0.85/1.0~1.10/1.0、さらに好ましくは0.90/1.0~1.00/1.0になる量で反応させることにより得ることができる。得られるポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、反応条件にもよるが、約3,000~100,000であるのが好ましい。上記のNCO/OHの当量比が1.10/1.0を越える場合、または0.85/1.0に満たない場合には、十分なポリマー化が行われず、色止め効果や任意の濃染性を得ることができない。

【0013】また、本発明に有用なカチオン性ポリウレタン樹脂は、その固形分に対し、前記ジオール化合物(B)から導かれるセグメントを5~20重量%、特に10~15重量%の範囲で含有するのが好ましい。この範囲でジオール化合物(B)から導かれるセグメントを含有すると、低温および高温での安定性にも優れたカチオン性ポリウレタン水溶液が得られるが、上記の範囲を越える場合には、ハードセグメントの著しい増大により、加工時の風合を硬化させる。また、上記の範囲に満たない場合、濃染性に効果のあるジオール化合物(B)の減少に伴って任意の濃染性を得ることが困難になるとともに、親水性が不十分となり、部分的に不溶化して、製品安定性が不良となる。

【0014】さらに、イソシアネート重合付加反応においては、製造時間の短縮という観点から、錫系触媒および/またはアミン系触媒を用いるのが望ましい。これらの触媒は、ワンショット法の場合には反応初期から添加して用いることができるが、プレポリマー法の場合には、プレポリマー反応時にイソシアネート重合付加反応が過剰に進行したり、副反応が生じたりするため、プレポリマー反応の終了後に添加するのが望ましい。かかる錫系触媒としては、ジブチルスズジラウレートおよびスタナスオクトエートが特に好ましい。また、アミン系触媒としては、トリエチレンジアミン、トリエチレンアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミンおよびN-メチルモルホリンが特に好ましい。

【0015】上記のイソシアネート重合付加反応は、無溶剤下に行うこともできるが、反応系の反応抑制や粘度コントロールなどの目的でイソシアネート重合付加反応系に直接関与しない親水性有機溶剤を用いて実施することもできる。このとき、親水性有機溶剤の使用量は、安全衛生上2重量%以下であるのが望ましい。かかる親水性有機溶剤としては、アセトンおよびメチルエチルケトンの如きケトン類、テトラヒドロフランの如きエーテル

類、酢酸エチルおよび酢酸ブチルの如き酢酸エステル、およびジメチルホルムアミドおよびN-メチルピロリドンの如きアミン類が代表的なものとして挙げられる。

【0016】次に、(A)、(B)および(C)の重合付加反応から得られるポリウレタン分子中の3級アミノ基の一部または全部を酸で中和するか、または4級化剤を使用して4級化することにより得られるカチオン性ポリウレタン樹脂成分を水中に分散または溶解させることにより、この発明の皮革染色用助剤が得られる。このとき用いる酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等が挙げられ、4級化剤としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エビクロロヒドリン等が挙げられる。また、このときの樹脂不揮発分は約10～50%であるのが好ましい。

【0017】この発明の皮革染色用助剤には、製品安定性向上および粘度コントロールのために親水性有機溶剤を添加することも可能である。親水性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソブタノールの如きアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、3-メチル-3-メトキシブタノールの如きエーテルアルコール類が挙げられる。また、これらの親水性有機溶剤の使用量は安全衛生上4重量%以下にすることが望ましい。

【0018】この発明の助剤を有利に用いることのできる天然皮革は、例えば、クロムなめし、タンニンなめし、油なめし、明パンなめし、アルミニウムなめし、またはホルマリンなめしされた牛皮、豚皮、馬皮、羊皮、山羊皮等のいかなる皮革素材であってもよく、また銀付き皮、ガラス張り皮、スエード皮、ペロア皮、ヌバック皮等のいかなる加工皮革であってもよい。

【0019】

【実施例】次に、実施例によりこの発明をさらに説明するが、この発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は、特記しない限り重量部を表す。

実施例1 (ワンショット法による合成例)

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジオール成分/アジピン酸/イソフタル酸の縮合物（商品名：アデカニューエースYG-108（旭電化工業（株）製））からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール104.3部、N-メチル-N-ジエタノールアミン29.0部およびヘキサメチレンジイソシアネート55.5部を仕込み、約70～90°Cで約2～5時間反応させて、重量平均分子量9,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として8%蟻酸13.2部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一と

し、次に水758.0部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂の水溶液を得た。

【0020】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固形分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は、14.5重量%であった。かくして得られたカチオン性ポリウレタン樹脂水溶液は、外観が無色透明液から微黄色透明液状で、不揮発分が19.9%であった。この組成物は、室温で1ヶ月、45°Cで7日間および-5°Cで7日間の条件下において、外観の変化がほとんどなく、良好な安定性を示した。

【0021】実施例2（プレポリマー法による合成例）窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジオール成分/アジピン酸/イソフタル酸の縮合物（商品名：アデカニューエースYG-108（旭電化工業（株）製））からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール104.3部およびヘキサメチレンジイソシアネート55.5部を仕込み、70～90°Cで約2～5時間反応させて、NCO含有率が9.5%であるウレタンポリマーを得た。得られた組成物にN-メチル-N-ジエタノールアミン29.0部を添加し、さらに70～90°Cで約2～5時間反応させ、重量平均分子量10,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として8.5%蟻酸13.2部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水758.0部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液を得た。

【0022】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固形分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は14.5重量%であった。かくして得られたカチオン性ポリウレタン樹脂水溶液は、外観が無色透明液から微黄色透明液状で、不揮発分が19.8%であった。この組成物は、室温で1ヶ月、45°Cで7日間および-5°Cで7日間の条件下において、外観の変化がほとんどなく、良好な安定性を示した。

【0023】実施例3

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジオール成分/アジピン酸/イソフタル酸の縮合物（商品名：アデカニューエースF1212-19（旭電化工業（株）製））からなる重量平均分子量1,700のポリエステルポリオール100.3部、N-メチル-N-ジエタノールアミン33.1部およびヘキサメチレンジイソシアネート53.8部を仕込み、約70～90°Cで約2～5時間反応させて、重量平均分子量21,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として8.5%蟻酸15.1部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水757.7部を添加後均一溶解し

て、カチオン性ポリウレタン樹脂の水溶液を得た。

【0024】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固形分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は16.6重量%であった。

実施例4

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジエチレングリコール/アジピン酸/テレフタル酸の縮合物(モル比:1.10/0.5/0.5)からなる重量平均分子量500のポリエステルポリオール87.2部、N-メチル-N-ジエタノールアミン31.1部およびヘキサメチレンジイソシアネート69.6部を仕込み、約70~90℃で約2~5時間反応させて、重量平均分子量9,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として8.5%蟻酸14.2部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水757.9部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂の水溶液を得た。

【0025】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固形分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は15.6重量%であった。

実施例5

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにエチレングリコール/ブチレングリコール/アジピン酸の縮合物(商品名:ニッポランN-141(日本ポリウレタン工業(株)製))からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール104.3部、N-メチル-N-ジエタノールアミン29.0部およびヘキサメチレンジイソシアネート55.5部を仕込み、約70~90℃で約2~5時間反応させて、重量平均分子量8,500のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として8.5%蟻酸13.2部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水758.0部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂の水溶液を得た。

【0026】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固形分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は14.5重量%であった。

実施例6

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジエチレングリコール/アジピン酸の縮合物(商品名:ニッポランN-150(日本ポリウレタン工業(株)製))からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール104.3部、N-メチル-N-ジエタノールアミン29.0部およびヘキサメチレンジイソシアネート55.5部を仕込み、約70~90℃で約2~5時間反応させて、重量平均分子量8,000のウレタンポリマー

を得た。得られたウレタンポリマーに酸として8.5%蟻酸13.2部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水758.0部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂の水溶液を得た。

【0027】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固形分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は14.5重量%であった。

実施例7

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにエチレングリコール/ブチレングリコール/アジピン酸の縮合物(商品名:ニッポランN-147(日本ポリウレタン工業(株)製))からなる重量平均分子量2,000のポリエステルポリオール108.4部、N-メチル-N-ジエタノールアミン30.4部およびヘキサメチレンジイソシアネート49.4部を仕込み、約70~90℃で約2~5時間反応させて、重量平均分子量20,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として8.5%蟻酸13.8部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水757.9部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂の水溶液を得た。

【0028】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固形分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は15.2重量%であった。

実施例8

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにブチレングリコール/アジピン酸の縮合物(商品名:ニッポランN-135(日本ポリウレタン工業(株)製))からなる重量平均分子量2,500のポリエステルポリオール111.1部、N-メチル-N-ジエタノールアミン30.0部およびヘキサメチレンジイソシアネート47.3部を仕込み、約70~90℃で約2~5時間反応させて、重量平均分子量27,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として8.5%蟻酸13.6部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水758.0部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂の水溶液を得た。

【0029】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固形分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は15.0重量%であった。

実施例9

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジオール成分/アジピン酸/イソフタル酸の縮合物(商品名:アデカニューエースYG-108(旭電化工業(株)製))

からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール157.8部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン6.3部およびヘキサメチレンジイソシアネート33.6部を仕込み、約70~90°Cで約2~5時間反応させて、重量平均分子量12,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として蟻酸2.9部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水759.4部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液を得た。

【0030】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固体分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は3.1重量%であった。

実施例10

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジオール成分/アジピン酸/イソフタル酸の縮合物(商品名:アデカニューエースYG-108(旭電化工業(株)製))からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール27.3部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン61.7部およびヘキサメチレンジイソシアネート87.1部を仕込み、約70~90°Cで約2~5時間反応させて、重量平均分子量7,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として蟻酸28.1部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水755.8部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液を得た。

【0031】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固体分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は30.9重量%であった。

実施例11

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジオール成分/アジピン酸/イソフタル酸の縮合物(商品名:アデカニューエースYG-108(旭電化工業(株)製))からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール109.1部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン30.3部およびヘキサメチレンジイソシアネート48.9部を仕込み、約70~90°Cで約2~5時間反応させて、重量平均分子量4,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として蟻酸13.8部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水757.9部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液を得た。

【0032】このときのNCO/OHの当量比は0.80/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固体分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は15.2重量%であった。

実施例12

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジオール成分/アジピン酸/イソフタル酸の縮合物(商品名:アデカニューエースYG-108(旭電化工業(株)製))からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール98.6部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン27.4部およびヘキサメチレンジイソシアネート63.5部を仕込み、約70~90°Cで約2~5時間反応させて、重量平均分子量5,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として蟻酸12.5部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水758.0部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液を得た。

【0033】このときのNCO/OHの当量比は1.15/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固体分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は13.7重量%であった。

比較例1

カチオン性アクリル樹脂(商品名:ネオフィックス(日華化学(株)製))

比較例2

カチオン性シリコーンエマルジョン(商品名:ニッカシリコンAM-202(日華化学(株)製))

比較例3

カチオン性フッ素樹脂(商品名:NKガードFG-270(日華化学(株)製))

比較例4

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコに重量平均分子量1,000のポリプロピレングリコール104.3部、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン29.0部およびヘキサメチレンジイソシアネート55.5部を仕込み、約70~90°Cで約2~5時間反応させて、重量平均分子量8,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに酸として蟻酸13.2部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水758.0部を添加後均一溶解して、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液を得た。

【0034】このときのNCO/OHの当量比は0.95/1.0であり、カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液の固体分に対する3級アミノ基を有するジオールから導かれるセグメントの量は14.5重量%であった。

比較例5

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジオール成分/アジピン酸/イソフタル酸の縮合物(商品名:アデカニューエースYG-108(旭電化工業(株)製))からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール86.2部、重量平均分子量1,000のポリエチレングリコール86.2部およびヘキサメチレンジイ

ソシアネット27.5部を仕込み、約70~90℃で約2~5時間反応させて、重量平均分子量13,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水760.1部を添加後均一溶解して、ノニオン性ポリウレタン樹脂水溶液を得た。
【0035】このときのNCO/OHの当量比は、0.95/1.0であった。

比較例6

窒素置換した1リットルの4つ口フラスコにジオール成分/アジピン酸/イソフタル酸の縮合物（商品名：アデカニューエースYG-108（旭電化工業（株）製））からなる重量平均分子量1,000のポリエステルポリオール104.3部、2,2-ジメチロールブタン酸36.0部およびヘキサメチレンジイソシアネット5.5部を仕込み、約70~90℃で約2~5時間反応させて、重量平均分子量8,000のウレタンポリマーを得た。得られたウレタンポリマーにアルカリとして25%

<u>処理方法</u>			
水戻し	200部	水	
↓			
中和	200部	水	30℃×60分
	2部	重曹	
↓			
水洗	200部	水	55℃×10分
		皮革表面をpH6程度に調整	
↓			
加脂	200部	水	55℃×40分
	4部	トライスターKS (日華化学(株)製:天然油脂のスルホン化物)	
↓			
水洗	200部	水	55℃×10分
↓			
前処理	200部	水	55℃×5分
	2部	皮革染色用助剤	
↓			
染色	4部	酸性染料 (C.I.ACID BLACK 107)	55℃×60分
	2部	蟻酸	55℃×20分
↓			
水洗	200部	水	55℃×10℃
↓			
風乾			

性能評価

上記により処理された豚皮を、下記の評価項目について評価した。結果を表1に示す。

【0038】(1) 濃染性: 目視にて評価

- : 濃色に染まる
- △: やや濃色に染まる
- ✗: 濃色に染まらない

アンモニア水16.6部を添加し、さらに3-メチル-3-メトキシブタノール40.0部を添加後攪拌して均一とし、次に水747.6部を添加後均一溶解して、アニオン性ポリウレタン樹脂水溶液を得た。

【0036】このときのNCO/OHの当量比は、0.95/1.0であった。

染色試験例

皮革染色用助剤として実施例1~12および比較例1~6の組成物を用い、染色比較試験を行った。乾燥皮の染色を、「基礎皮革科学(増補改訂版)」(日本皮革技術協会発刊)132頁記載の染色方法に準じて下記のように行い、試験素材として、クロムなめし処理後の乾燥豚皮を使用し、染色機器として、ミニカラー染色機(（株）テクサム技研)を使用した。なお、以下において、部数は乾燥豚皮100重量部に対する重量部数を表す。

【0037】

(2) 均染性: 目視にて評価

- : 均一に染まる
- △: やや均一に染まる
- ✗: 均一に染まらない
- (3) 風合: 手触りにて評価
- : 柔軟な風合になる
- △: やや柔軟になる

×：柔軟な風合にならない

(4) 色止め性: J I S L-0849 (学振型摩擦堅牢度試験／乾式・湿式) に準じ、200g×100回摩擦後の綿金巾への染料付着を目視にして評価

○：ほとんど染料付着が無い

△：若干染料付着がある

×：染料付着が顕著である

【0039】

【表1】

表 1

	濃染性	均染性	風 合	色止め性
実施例 1	○ ⁺	○	○	○
実施例 2	○ ⁺	○	○ ⁺	○
実施例 3	○ ⁺	○	○	○
実施例 4	○ ⁺	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○
実施例 9	○～△	○	○	○
実施例 10	○	○	○～△	○
実施例 11	○～△	○	○	○～△
実施例 12	○～△	○	○	○～△
比較例 1	△～×	△～×	×	○
比較例 2	△～×	△～×	○	△
比較例 3	×	×	△～×	△
比較例 4	△～×	△	○	△
比較例 5	×	×	○	△～×
比較例 6	×	△	○	△～×

【0040】表1より、この発明の実施例1(ワンショット法)、実施例2(プレポリマー法)および実施例3～8の組成物は、濃染性、均染性、風合および色止め効果に関して良好な結果を示すことがわかる。特に、実施例1～4のものは、濃染性に関して実施例5～8のものよりも若干良好な結果を示した。

【0041】

【発明の効果】この発明の皮革染色用助剤を染色時に染料と同浴に入れて処理することにより、天然皮革本来の柔軟性を保持しつつ、皮革自体の荒れや色斑を生じない状態で、濃染性、特に濃色系の濃染性を向上させ、かつ、染料の色落ち防止の効果を得られる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.